

湿法消解-石墨炉原子吸收光谱法 测定山茶油中的镉

倪张林 汤富彬 屈明华 沈丹玉 莫润宏

(中国林业科学研究院亚热带林业研究所 国家林业局经济林产品质量检验
检测中心(杭州), 浙江 富阳 311400)

摘要 《食用油卫生标准》GB2716-2005中对重金属铅和砷都有明确的限量规定(小于0.1 mg/kg), 但对于镉元素并没有限量规定。为此, 选取目前较为热门的山茶油, 建立硝酸和过氧化氢为酸体系, 湿法消解-石墨炉原子吸收光谱法测定其中镉的含量, 通过对山茶油的毛油和精炼油的测定, 均有检出, 与已报道的其它植物油中含量水平相当; 方法的检出限为0.058 $\mu\text{g/kg}$, RSD为12%, 回收率为84%~103%。方法可靠, 灵敏度高。

关键词 山茶油; 镉; 湿法; 石墨炉原子吸收光谱法

中图分类号: O657.31; TH744.12⁺5 文献标识码: A 文章编号: 2095-1035(2011)03-0066-03

Determination of Cadmium in Tea-Camellia Seed Oil by Wet Digestion-Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry

NI Zhanglin, TANG Fubin, QU Minghua, SHEN Danyu, MO Runhong

(Research Institute of Subtropical Forestry, Quality Testing Center for Non-wood Forest Products of
State Forestry Administration (Hangzhou), Fuyang, Zhejiang 311400, China)

Abstract Although there is a clear definition for the threshold limit of lead (Pb) and arsenic (As) in vegetable oil which is < 0.1 mg/kg in GB2716-2005, no threshold limit for cadmium was given in this standard. In this study, tea-camellia seed oil which is popularly studied was chosen and investigated. A new method using wet digestion-graphite furnace atomic absorption spectrometry was established in which HNO_3 and H_2O_2 is used as the acidic system. The content of cadmium in the crude and refined tea-camellia seed oil were determined by the method. The results matched with those for other plant oils reported previously. The detection limit, RSD and recovery rate of this method is 0.058 $\mu\text{g/L}$, 12%, and in the range of 84%~103%, respectively. Thus it concluded that this method is reliable and has high sensitivity.

Keywords tea-camellia seed oil; cadmium; wet digestion; graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS)

1 前言

目前 GB2716-2005《食用油卫生标准》^[1]中对食

用油中镉含量并没有限量规定, 但镉作为一种人体不需要的有毒重金属在植物油中测定研究已有文献报道^[2-4], 并且也有检出, 李桂华^[4]在测定某一散装花生

收稿日期: 2011-06-15 修回日期: 2011-07-05

基金项目: 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金(RISF6151)

作者简介: 倪张林, 男, 主要从事光谱分析工作。E-mail: nizhanglin@yahoo.cn

油中,测得含量甚至高达 0.97 mg/kg,而目前对山茶油中重金属镉含量及测定研究未见有报道,因此建立山茶油中镉的含量测定方法有着重要意义。

GB/T 5009.15-2003《食品中镉的测定》中干灰化法前处理方法,操作较为繁琐,同时针对油脂类样品的灰化效果并不是非常理想。微波消解目前应用日趋成熟,但对称样量有较大的限制,并且对于高能量的油在消解速度上没有优势。湿法消解-石墨炉原子吸收法测定粮食、蔬菜、水果、饮料、环境等食品中重金属已有广泛应用^[5-9],一般都采用硝酸和高氯酸的混酸体系,对于食用油,直接使用混酸体系,很容易引起爆炸,具有一定的危险性。结合前人的研究,采用硝酸-过氧化氢消解,石墨炉原子吸收测定山茶油中的镉。

2 仪器与试剂

2.1 仪器

美国热电 M6 原子吸收光谱仪;德国 IKA 陶瓷电热板;其它玻璃器皿均经过硝酸(30%)浸泡 24 h 以上。

2.2 试剂

硝酸(BVⅢ),北京化学试剂厂;过氧化氢(BVⅢ),北京化学试剂厂;超纯水;镉标准溶液(0.1000 mg/L),国家标准物质中心。

3 实验方法

3.1 样品来源

所测定的 3 组山茶油毛油和精炼油来自于湖南、江西、浙江不同茶油产地。

3.2 样品消解

称取约 1 g(精确至 0.0001 g)山茶油于平底长颈消解瓶中,加入 15 mL 硝酸,加盖漏斗,放置过夜,同时做样品空白和加标实验。次日于电热板上 180 ℃加热,当瓶内硝酸剩余 2 mL 左右时,拿下瓶子稍

冷却,加入 15 mL 过氧化氢,5 mL 硝酸,再 180 ℃加热,等双氧水剧烈反映结束后把电热板温度调高至 240 ℃,继续加热,至瓶内体积剩余 0.5 mL 左右,冷却后,采用超纯水,少量多次洗涤定容至 10 mL 上机测定备用。山茶油的高能量特性决定了其消解过程较为复杂,在试剂选择方面,尽量避免使用高氯酸,因为高氯酸与油结合,如温度控制不当极易爆炸。

3.3 标准溶液配置

取 0.1000 mg/L 镉标准溶液 4 mL,用 2% 硝酸定容至 100 mL,此标准溶液浓度为 4.0 μg/L。

3.4 样品测定

系列标准溶液浓度为 0.05、1.0、2.0、4.0 μg/L,仪器自动稀释,进样体积为 20 μL,不加基体改进剂。表 1 为石墨炉升温程序,其它条件为:测定波长为 228.8 nm,灯电流为 8 mA。测定线性为 $y = 0.1162x + 0.0039$,相关系数为 0.9993,方法的检出限 0.058 μg/kg(方法的检出限 = $3 \times$ 样品空白吸光度的标准偏差/标准曲线斜率)。

表 1 石墨炉升温程序

Table 1 Graphite furnace heating process				
阶段	温度/ ℃	停留时间/ min	斜坡/ (℃·s ⁻¹)	氩气流量/ (L·min ⁻¹)
干燥	100	30	10	0.2
灰化	300	20	150	0.2
原子化	900	3	0	0
净化	2500	3	0	0.2

4 结果与讨论

4.1 样品测定结果和回收率实验

表 2 为样品测定结果和回收率实验,由表 2 可知 3 组山茶油中镉的含量均有检出,毛油和精炼油中的含量水平并无明显差异,与已知文献报道中菜籽油、大豆油和花生油^[2]含量水平相当;对样品进行的加标回收实验,其加标回收率在 84%~103%。

表 2 测定结果和回收率

Table 2 The testing results and recoveries of the method

样品来源		样品测得值 /(μg·g ⁻¹)	加标量/ (μg·g ⁻¹)	测得加标值/ (μg·g ⁻¹)	加标回收率 /%
湖南山茶油	毛油	0.0120	0.02	0.027	85
	精炼油	0.0074	0.02	0.025	92
江苏山茶油	毛油	0.0072	0.02	0.024	88
	精炼油	0.0075	0.02	0.023	84
浙江山茶油	毛油	0.0081	0.02	0.029	103
	精炼油	0.0094	0.02	0.029	98

4.2 不同消解方法比较

表 3 为同一样品采用微波消解和湿法消解方法

的对比情况,由表可知:微波消解山茶油,由于需要预消解以及微波消解完成后需要赶酸,所以在速度

上并没有优势,并且由于山茶油能量极高,微波消解法受到称样量的限制(为保证安全,一般的微波消解器针对油脂类样品的称样量不超过 0.5 g),所以得到的 RSD($n=6$)和检出限相对湿法消解方法所测定的结果要高。

表 3 不同消解方法比较

Table 3 Comparison of different digestion methods				
消解方法	时间 消耗/h*	单次测定数据/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	RSD/%	检出限/ ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)
湿法消解	6	0.0120, 0.0144, 0.0123	9.9%	0.058
		0.0153, 0.0112, 0.0135		
微波消解	6	0.0145, 0.0106, 0.0156	18.6%	0.119
		0.0104, 0.0178, 0.0184		

* 注:消耗时间不包括过夜时间

5 结论

采用硝酸-过氧化氢消解,石墨炉原子吸收测定山茶油中镉的操作可行,在消解时应避免使用高氯酸。对 3 组山茶油进行测定,均有检出,与已报道的其它植物油中含量水平相当;加标回收率在 84%~103%。方法检出限为 0.058 $\mu\text{g}/\text{kg}$, RSD 为 12%,方法可靠,灵敏度高。

(上接第 54 页)

表 4 标样 BH0314-4、GSB03-1563-2003 的分析结果

Table 4 Testing results for the standard samples of BH0314-4 and GSB03-1563-2003					$\omega/\%$
标标准样品	分析值		标准值	均值	相对标准偏差/ %
BH 0314 4	60 10, 60 01, 60 05, 60 13, 59 98, 59 98,		60 08	60 02	0 09
	59 92, 59 94, 60 03, 60 07				
GSB03-1563-2003	62 07, 61 97, 62 10, 62 04, 62 01,		62 09	62 04	0 08
	62 12, 62 16, 61 98, 61 89, 62 05				

表 5 快速分析方法与国标分析方法的分析结果对照

Table 5 Comparison of the rapid analysis method with the international analysis methods				$\omega/\%$
试样编号	快速分析	国标分析		
S1	62.04	62.03		
S2	62.03	61.99		
S3	62.11	62.13		

通过对 GB/T 5059.1-1985 的改进,其分析结果偏差在标准范围内,表明快速分析方法准确度较高,能满足日常分析的要求。

6 结语

GB/T 5059.1-1985 分析方法步骤繁琐,费时费力,要求操作者技能高,不适宜企业大批量的检测。通过对 GB/T 5059.1-1985 的改进,应用快速

参考文献

[1] 中华人民共和国卫生部. GB2716-2005 食用油卫生标准[S]. 北京:中国标准出版社,2005.

[2] 王久荣,郭小林,龚惠群. 石墨炉原子吸收法测定食用植物油中微量镉[J]. 农业环境保护,1996,15(3):116-118.

[3] 郭岚,谢明勇,鄢爱平,等. 电感耦合等离子发射光谱法用于植物油多元素同步测定研究[J]. 光谱学与光谱分析,2007,11(27):2345-4348.

[4] 李桂华. 食用油中痕量镉含量的测定[J]. 中国油脂,2004,29(11):61-62.

[5] 毛志瑛. 石墨炉原子吸收光谱法测定水生动物中的铬[J]. 中国无机分析化学,2011,1(2):47-49.

[6] 中华人民共和国卫生部. GB/T 5009.15-2003 食品中镉的测定[S]. 北京:中国标准出版社,2003.

[7] 陈向阳,余淑媛,刘贤杰,等. 电感耦合等离子体质谱法测定精油中砷、钡、铋、镉、铬、铅、铈、汞含量[J]. 分析试验室,2009,5(28):246-248.

[8] 李志国,郑琳琳. 应用石墨炉法测定食用油中铅含量[J]. 食品研究与开发,2007,1(28):134-136.

[9] 湛社霞,臧李纳,孙世宏. 前处理方法对测定食用植物油中砷的影响[J]. 中国卫生检验杂志,2007,1(7):1414-1416.

分析法分析钼铁中钼量,操作简便、快捷易学、分析精度高、准确度好,能满足企业生产大批量测定工作的要求。

参考文献

[1] 刘珍. 化验员读本[M]. 北京:化学工业出版社,2008:279-285.

[2] 冶金工业部信息标准研究院标准研究部. GB/T5059.1-1985 8-羟基喹啉重量法测定钼量[S]. 北京:中国标准出版社,1997.

[3] 李启华,余锦. 工厂化验员速查手册[M]. 北京:化学工业出版社,2009:304-310.

[4] 冯先进,屈太原. 电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)最新应用进展[J]. 中国无机分析化学,2011,1(1):46-52.